

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-079344

(43)Date of publication of application : 11.03.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01B 31/04
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 2002-238055

(71)Applicant : TOKAI CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 19.08.2002

(72)Inventor : DOSONO MITSUAKI

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material for a non-aqueous electrolyte secondary battery having a high initial period charge-discharge efficiency and also high reversible battery capacity and having a long cycle lifetime.

SOLUTION: The negative electrode material consists of a carbon material of two-layer structure covered with a carbonaceous substance of such a structure that graphite particles having the characteristics (1)-(5) given below obtained through mechanical crushing and grain classification are used as nuclei and the surface of each nucleus is covered with carbon precursor followed by a heat treatment at 800-2800° C in an inert atmosphere; (1) the mean particle size is 10-40 µm and the specific surface area is 102/g or less, (2) the plane spacing d002 of the (002) plane of graphite crystalline is less than 0.337 nm according to X-ray diffraction method and the size Lc of crystalline in the C-axis direction is 100 nm or more, (3) the true specific gravity is 2.18-2.25, (4) the tapping specific gravity is 1.0-1.3, and (5) the peak intensity ratio R at 1360 cm⁻¹ to the peak intensity at 1580 cm⁻¹ in the argon ion laser Raman spectrum is more than 0.5, while the half band width of the 1580 cm⁻¹ peak is more than 26 cm⁻¹.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-79344

(P2004-79344A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	4 G 1 4 6
CO 1 B 31/04	CO 1 B 31/04 1 O 1 B	5 H O 2 9
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02 D	5 H O 5 0
HO 1 M 4/04	HO 1 M 4/04 A	
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)		

(21) 出願番号	特願2002-238055 (P2002-238055)	(71) 出願人	000219576
(22) 出願日	平成14年8月19日 (2002.8.19)		東海カーボン株式会社
			東京都港区北青山1丁目2番3号
		(74) 代理人	100071663
			弁理士 福田 保夫
		(74) 代理人	100098682
			弁理士 赤塚 賢次
		(72) 発明者	堂園 充昭
			東京都港区北青山一丁目2番3号 東海カーボン株式会社内
		Fターム(参考)	4G146 AA02 AB01 AC02A AC02B AC07A AC07B AC12A AC12B AC14A AC16A AC16B AC22A AC22B AD23 AD25 BA02 CB09 CB11 CB23 CB33
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材料

(57) 【要約】

【課題】 初期充放電効率や可逆電池容量が高く、サイクル寿命の長い非水電解質二次電池用負極材料を提供すること。

【解決手段】 機械粉碎、分級して得られた下記(1)～(5)の特性を有する黒鉛粒子を核とし、核の表面が炭素前駆体で被着された後に不活性雰囲気下800～2800℃の温度で熱処理して形成した炭素質物により被覆された2層構造の炭素材からなる非水電解質二次電池用負極材料。

- (1) 平均粒子径が10～40μm、比表面積が10²/g以下
- (2) X線回折法による黒鉛結晶子の(002)面の面間隔d₀₀₂が0.337nm未満、C軸方向の結晶子の大きさL_cが100nm以上
- (3) 真比重が2.18～2.25
- (4) タッピング比重が1.0～1.3
- (5) アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580cm⁻¹のピーク強度に対する1360cm⁻¹のピーク強度比Rの値が0.5超、かつ、1580cm⁻¹ピークの半値幅が26cm⁻¹超

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

機械粉碎、分級して得られた下記 (1) ~ (5) の特性を有する黒鉛粒子を核とし、核の表面が炭素前駆体で被着された後に不活性雰囲気下 800 ~ 2800℃ の温度で熱処理して形成した炭素質物により被覆された 2 層構造の炭素材からなることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。

(1) 平均粒子径が 10 ~ 40 μm 、比表面積が 10 m^2 / g 以下

(2) X線回折法による黒鉛結晶子の (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.337 nm 未満、C 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 100 nm 以上

(3) 真比重が 2.18 ~ 2.25

10

(4) タッピング比重が 1.0 ~ 1.3

(5) アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 R の値が 0.5 超、かつ、1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 26 cm^{-1} 超

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池等の非水電解質二次電池において、リチウム担持体となる負極材料に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

非水電解質二次電池としてリチウム塩の有機電解液を用いたリチウム二次電池は軽量でエネルギー密度が高く、小型電子機器の電源あるいは電力貯蔵用の電池等として期待されている。当初、リチウム二次電池の負極材としては金属リチウムが用いられていたが、金属リチウムは放電時にリチウムイオンとして電解液中に溶出し、充電時にはリチウムイオンは金属リチウムとして負極表面に析出する際に、平滑で元の状態に析出させることが難しく、デンドライト状に析出し易い。このデンドライトは活性が極めて強いので電解液を分解するので電池性能が低下し、充放電のサイクル寿命が短くなる欠点がある。更に、デンドライトが成長して正極に達して、両極が短絡する危険もある。

【0003】

30

この欠点を改善するために、金属リチウムに代えて炭素材を用いることが提案されてきた。炭素材はリチウムイオンの吸蔵、放出に際しデンドライト状に析出する問題がないため、負極材として好適である。すなわち、黒鉛材はリチウムイオンの吸蔵・放出性が高く、速やかに吸蔵・放出反応が行われるために充放電の効率がよく、理論容量も 372 mAh / g であり、更に、充放電時の電位も金属リチウムとほぼ等しく、高電圧の電池が得られる等の利点がある。

【0004】

しかしながら、黒鉛化度が高く、六角網面構造が高度に発達している黒鉛材の場合、電解液との反応が起こり易く、電池性能が損なわれて、例えば初期充放電効率が低下する等の難点がある。そこで、黒鉛材を中心とする炭素材の性状を改良して、例えば、黒鉛化度の高い黒鉛材の表面を黒鉛化度の低い炭素質物で被覆した複層構造の炭素材により、これらの難点を解消する試みが盛んに行われており、数多くの提案がなされている。

40

【0005】

例えば、特開平 4-368778 号公報には活物質となる炭素の電解液と接する表面が非晶質炭素により覆われている二次電池用炭素負極、及び、非晶質炭素が乱層構造であり、C 軸方向の平均面間隔が 0.337 ~ 0.360 nm、アルゴンレーザラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比が 0.4 ~ 1.0 の二次電池用炭素負極が提案されている。

【0006】

特開平 4-370662 号公報には多相構造を有し、下記 (1) 及び (2) を満足する炭

50

素質物を主成分とする担持体に、活物質であるアルカリ金属を担持させた二次電池用電極が提案されている。

(1) 真密度が 1.80 g/cm^3 以上、(2) アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P A、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P B を有し、P A の強度 I A に対する P B の強度 I B の比 $R = I B / I A$ が 0.4 以上。

【0007】

また、特開平 6-267531 号公報には、下記 (1) の条件を満たす炭素質物 (A) の粒子と、下記 (2) の条件を満たす有機化合物 (B) の粒子を混合した後、加熱して (B) を炭素化することにより、(A) の粒子を、下記 (3) の条件を満たす炭素質物 (C) で被覆した多層構造とした電極材料が提案されている。 10

(1) X線広角回折における d_{002} が 3.37 オングストローム以下、真密度が 2.10 g/cm^3 以上、体積平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上であること。

(2) 体積平均粒径が炭素質物 (A) より小さいこと。

(3) X線広角回折における d_{002} が 3.38 オングストローム以上、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P A、 $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク P B を有し、上記 P A の強度 I A に対する P B の強度 I B の比 $R = I B / I A$ が 0.2 以上であること。

【0008】

しかしながら、黒鉛は鱗片状、鱗状、板状等の粒子形状であるため、例えば、電極板作製時に粒子の配列化が起こりリチウムイオンの移動が妨げられるので、特に電池の急速充放電性が低下し、また充放電容量も低く、改良の必要性が認められた。

【0009】

この粒子形状に起因する問題を解決するために粉碎等の力学的エネルギー処理を行って、鱗片状や鱗状の黒鉛粒子の角を取ることが提案されている。例えば、特開平 10-334915 号公報の請求項 1 には、処理前後の見かけ密度比を 1.1 以上、処理前後のメジアン径比が 1 以下となるように力学的エネルギー処理を行った炭素質あるいは黒鉛質粒子を含むことを特徴とする非水系二次電池用電極が、同請求項 2 には、処理前の炭素質あるいは黒鉛質粒子の層間距離 d_{002} が 0.34 nm 以下、結晶子サイズ L_c が 30 nm 以上、真密度が 2.25 g/cc 以上である請求項 1 の非水系二次電池用電極が、同請求項 3 には、処理後の炭素質あるいは黒鉛質粒子のメジアン径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、BET 法比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比である R 値が 0.5 以下で、かつ 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 26 cm^{-1} 以下、見かけ密度が 0.5 g/cc 以上である請求項 1、2 の非水系二次電池用電極が、同請求項 4 には、処理後の炭素質あるいは黒鉛質粒子を有機化合物と混合した後に、該有機化合物を炭素化した複層構造炭素材料を含む非水系二次電池用電極が、開示されている。 30

【0010】

更に、特開平 11-54123 号公報にはリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池の負極材料として、以下の特性を示す塊状の黒鉛粉末を核とし、その核の表面に炭素前駆体を被覆後、不活性ガス雰囲気下で $700 \sim 2800^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成し、炭素質物の表層を形成させた複層構造の炭素質粉末を用いた非水電解質二次電池が開示されている。 40

(1) 広角 X 線回折法による (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 3.37 オングストローム未満でかつ C 軸方向の結晶子の大きさ (L_c) が少なくとも 1000 オングストローム以上、

(2) アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比である R 値が 0.3 以下で、かつ 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 24 cm^{-1} 以下、 50

(3) 平均粒径が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ でかつ一番薄い部分の厚さの平均値が少なくとも $3 \mu\text{m}$ 以上平均粒径以下、

(4) BET法による比表面積が $3.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $10.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、

(5) タッピング密度が 0.5 g/cc 以上 1.0 g/cc 以下、

(6) 広角X線回折法による $(110) / (004)$ のX線回折ピーク強度比が 0.015 以上、

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

一般に、リチウム二次電池用炭素質負極材は、ラマンスペクトルの 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比であるRの値が大きく、
 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が小さいほど電池容量が高くなる傾向にあり容量の観点からは黒鉛化度が高く、表面にエッジの出たものが望ましいとされている。 10

【0012】

しかしながら、黒鉛粒子の表面を黒鉛化度の低い炭素質物で被覆して2層構造とする場合、黒鉛粒子の黒鉛化度が高いと黒鉛粒子表面の活性サイトが少ないために炭素前駆体となる樹脂溶液等との濡れ性が低下し、均一に炭素前駆体を被着することが困難となる。その結果、黒鉛粒子表面に炭素質物を均一かつ強固に被覆することができず、炭素質物の被膜が充放電を繰り返すうちに剥離してサイクル寿命が短くなる問題が生ずる。

【0013】

そこで、本発明者は黒鉛粒子の表面を黒鉛化度の低い炭素質物で被覆した2層構造の負極材料として好適な黒鉛粒子の諸性状について多角的に研究を行った結果、黒鉛粒子表面の黒鉛結晶構造にある程度の乱れがある方が、すなわち、ある程度黒鉛化度が低い方が、炭素質物を均一、強固に、かつ、薄く被覆させることができ、電池の可逆容量の増大やサイクル特性の向上等に有効であることを確認した。 20

【0014】

すなわち、本発明は、上記の知見に基づいて開発されたもので、その目的はリチウムイオン電池等の非水電解質二次電池の初期充放電効率や可逆電池容量が高く、サイクル寿命の長い負極材料を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するための本発明に係る非水電解質二次電池用負極材料は、機械粉碎、分級して得られた下記(1)～(5)の特性を有する黒鉛粒子を核とし、核の表面が炭素前駆体で被着された後に不活性雰囲気下 $800 \sim 2800^\circ\text{C}$ の温度で熱処理して形成した炭素質物により被覆された2層構造の炭素材からなることを構成上の特徴とする。

(1) 平均粒子径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下

(2) X線回折法による黒鉛結晶子の (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.337 nm 未満、C軸方向の結晶子の大きさ L_c が 100 nm 以上

(3) 真比重が $2.18 \sim 2.25$

(4) タッピング比重が $1.0 \sim 1.3$

(5) アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比Rの値が 0.5 超、かつ、 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 26 cm^{-1} 超 40

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、黒鉛粒子を核としてその表面が黒鉛化度の低い炭素質物により被覆された2層構造からなるものである。黒鉛はコークスを非酸化性雰囲気下で 2500°C 以上の温度で熱処理する、あるいはコークスとバインダーピッチとを混練、成形、焼成したのち 2500°C 以上の温度で熱処理し粉碎する、などの常法により得られたものが用いられる。

【0017】

この黒鉛の特性としては平均粒子径 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 R が 0.3 以下、 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 24 cm^{-1} 以下であることが好ましい。

【0018】

核となる黒鉛粒子は、この黒鉛を機械粉碎、分級して、下記 (1) ～ (5)

- (1) 平均粒子径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下
 - (2) X線回折法による黒鉛結晶子の (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.337 nm 未満、C軸方向の結晶子の大きさ L_c が 100 nm 以上
 - (3) 真比重が $2.18 \sim 2.25$
 - (4) タッピング比重が $1.0 \sim 1.3$
 - (5) アルゴンイオンレーザラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 R の値が 0.5 超、かつ、 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 26 cm^{-1} 超
- の特性を有するものが使用される。

10

【0019】

機械粉碎は、鱗片状黒鉛粒子の角を取り、丸みを帯びさせる等の形状を改善するとともに、黒鉛粒子表面の黒鉛結晶面を一部破壊して、炭素前駆体との濡れ性が大きく、化学的活性の高い非晶質面を露出させるために行うものである。この粉碎装置としては、例えば、(株)徳寿工作所製のシータ・コンポーサ、ホソカワミクロン(株)製のメカノフュージョンシステム等が好適に適用される。

20

【0020】

機械粉碎した黒鉛粒子中に微粉が存在すると、樹脂溶液等の炭素前駆体を被覆する際に凝集塊を生じ易く、解砕などの後処理が必要となるため、機械粉碎後、微粉を除去するために分級処理される。この場合、粒径 $5 \mu\text{m}$ 以下の微粉含有量を $3 \text{ Vol} \%$ 以下に分級することが好ましい。

【0021】

このようにして、核となる黒鉛粒子が調製されるが、本発明は、その特性として上記 (1) ～ (5) の特性を有するものが選択、使用される。

【0022】

(1) 平均粒子径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の粒子性状の黒鉛粒子を用いる理由は、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ より小さい場合には表面を炭素前駆体で均一に被覆することが難しく、また微細な粒子の存在確率も高くなり、比表面積が増大して電解液との反応性が大きくなるからである。一方、平均粒子径が大きくなり、 $40 \mu\text{m}$ を越えると粗大粒子の存在確率が高くなり、粗大粒子により均一な厚みの電極を作製することが困難となるためである。また比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越えると電解液との反応性が大きくなるためである。

30

【0023】

(2) X線回折法による黒鉛結晶子の (002) 面の面間隔 d_{002} が 0.337 nm 未満、C軸方向の結晶子の大きさ L_c が 100 nm 以上の黒鉛粒子を用いる理由は、 d_{002} が $0.337 \mu\text{m}$ 以上、 L_c が 100 nm 未満の場合には、黒鉛結晶構造の発達が低く、結晶子の大きさも小さいために、単位重量あるいは単位体積当たりの可逆電気容量が低下するからである。

40

【0024】

(3) 真比重を $2.18 \sim 2.25$ の範囲に特定するのは、真比重が 2.18 を下回る場合には、黒鉛化度が低いために単位重量当たりの可逆電気容量が小さくなり、また充電時に黒鉛層間に挿入されるリチウムイオンによる膨張の緩和機能も小さくなる。一方、真比重が 2.25 を越えると黒鉛粒子内部に微細なクラックが生じ易くなり、単位体積当たりの可逆電気容量が低下する。

【0025】

50

(4) タッピング比重を1.0～1.3の範囲に特定するのは、タッピング比重が1.0を下回ると、単位重量あるいは単位体積当たりの可逆電気容量が低くなり、一方、1.3を上回るとサイクル特性が悪化するためである。

【0026】

(5) アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比Rの値、および、 1580 cm^{-1} ピークの半値幅は、黒鉛粒子の黒鉛化度を示すものであり、黒鉛化度が高いほど電池容量は大きくなる。本発明において、ピーク強度比Rの値を0.5超に、半値幅を 26 cm^{-1} 超に特定するのは、黒鉛化度を相対的に低位に設定するものであるから、可逆電池容量を大きくする点からは不利となる。

10

【0027】

しかしながら、この黒鉛粒子を核として、その表面に例えば樹脂溶液の炭素前駆体を被着する場合に、黒鉛粒子との界面濡れ性の向上を図ることは均一、強固に、薄く炭素質物を形成、被覆する観点から極めて重要である。そこで、本発明は黒鉛粒子表面の黒鉛結晶構造を一部破壊して、黒鉛化度を低位に調整し、樹脂溶液との濡れ性を向上させるとにより、均一、強固に、薄く炭素質物を被覆するものである。

【0028】

その結果、充放電の繰り返しによる黒鉛層間に吸蔵・放出されるリチウムイオンにより、黒鉛は膨張・収縮を繰り返すが、炭素質物は黒鉛粒子表面に強固に結合、被覆されているので、剥離が抑制され、電池のサイクル特性の向上が図られることになる。すなわち、黒鉛化度の低位化に伴う可逆電池容量の低下を抑制しつつ、サイクル特性の向上を図ることが可能となる。

20

【0029】

なお、これらの特性は下記の方法により測定された値である。

▲1▼平均粒子径；

レーザー回折式の粒度分布測定装置、島津製作所製SALD2000にて測定し、体積を基準にしたメディアン径(μm)で示した。

▲2▼比表面積；

島津製作所製GEMINI2375により、窒素を吸着ガスとして測定。

【0030】

30

▲3▼面間隔 d_{002} 、結晶子の大きさ L_c ；

グラファイトモノクロメーターで単色化した $\text{Cu K}\alpha$ 線をもちい、反射式ディフラクトメーター法によって、広角X線回折曲線を測定し、学振法を用いて測定。

【0031】

▲4▼真比重；

マイクロメリティックス社製オートピクノメーター1320を用いて、ヘリウム置換法により測定。

【0032】

▲5▼タッピング比重；

筒井理化学器械(株)製かさ密度測定機TPM-1型にて測定、1000回タッピングした時の比重で示した。

40

【0033】

▲6▼ラマンスペクトル；

Jobin Yvon 社製T64000を用いて、波長 514.5 nm のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1360\pm100\text{ cm}^{-1}$ のバンド域に現出するスペクトル強度と、 $1580\pm100\text{ cm}^{-1}$ のバンド域に現出するスペクトル強度を測定して、その相対強度比Rを求めた。また、 $1580\pm100\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル強度の $1/2$ の値を示すスペクトル幅(半値幅)を測定した。

【0034】

この黒鉛粒子を核として、その表面に被着する炭素前駆体としては熱処理により炭素化す

50

る種々の有機物、例えば、液相で炭素化するコールタールピッチや石炭系・石油系重質油、固相で炭素化するフルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂などの熱硬化性樹脂が好適に用いられる。なお、被着する際に、これらの有機物をアルコールやエーテルなどの適宜な溶媒で希釈して低粘度化して用いることが好ましい。

【0035】

炭素前駆体の被着は、黒鉛粒子を、例えば、熱硬化性樹脂をアルコールなどの溶媒に溶解した樹脂液の中に入れて攪拌混合したのち固液分離し、次いで100～250℃程度に加熱して溶媒を揮散除去するなどの方法で行うことができる。このようにして、黒鉛粒子表面に被着された炭素前駆体は、アルゴンガスや窒素ガスなどの不活性雰囲気下800～2800℃の温度で熱処理して炭素質物に転化する。熱処理温度が800℃未満では炭素化が十分でなく、また2800℃を越える温度では黒鉛結晶化が過度に進行するためである。

10

【0036】

本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、黒鉛粒子を核として、その表面が黒鉛化度の低い炭素質物により被覆された2層構造の炭素材からなるものであり、炭素質物の被覆後、必要に応じて粉碎、分級処理などをして適度の粒度に調整することもできる。

【0037】

【実施例】

以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。しかし、本発明の範囲はこれら実施例に制約されるものではない。

【0038】

20

実施例1

平均粒子径20 μm 、比表面積6 m^2/g 、X線回折法による(002)面の面間隔d002が0.336nm、C軸方向の結晶子の大きさ L_c が100nm以上、真比重2.23、タッピング比重0.72の人造黒鉛粉をホソカワミクロン社製メカノフュージョンシステムにより粉碎して、平均粒子径18 μm 、比表面積6.2 m^2/g 、タッピング比重1.12、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580 cm^{-1} のピーク強度に対する1360 cm^{-1} のピーク強度比R値が0.52、1580 cm^{-1} ピークの半値幅が28.0 cm^{-1} の黒鉛粒子を得た。なお、真比重およびd002、 L_c は粉碎による変化は認められなかった。

【0039】

30

この黒鉛粒子5kgと、液状のレゾール系フェノール樹脂(住友ベークライト社製PR50001、不揮発分70%)をエタノールで希釈して樹脂濃度を10wt%に調整した溶液20kgとを容器に入れ、30分間室温にて攪拌処理を行った。その後、濾紙を用いて固液分離を行い、得られた黒鉛粒子を150℃に加熱してエタノールと樹脂の揮発成分を除去してフェノール樹脂が被着した黒鉛粒子を得た。これを解砕した後、窒素ガス雰囲気下1000℃の温度で熱処理して炭化し、黒鉛粒子表面が炭素質物で被覆された2層構造の炭素材を得た。

【0040】

実施例2

実施例1と同じ方法で調製した黒鉛粒子25kgと軟化温度90℃のピッチ8kgを、150℃に加熱しながらニーダーにて混合した。得られたピッチ被着黒鉛粒子を解砕した後、窒素ガス雰囲気下2000℃の温度で熱処理して炭化し、黒鉛粒子表面が炭素質物で被覆された2層構造の炭素材を得た。

40

【0041】

実施例3

平均粒子径15 μm 、比表面積9 m^2/g 、X線回折法による(002)面の面間隔d002が0.336nm、C軸方向の結晶子の大きさ L_c が100nm以上、真比重2.21、タッピング比重0.68の人造黒鉛粉をホソカワミクロン社製メカノフュージョンシステムにより粉碎して、平均粒子径14 μm 、比表面積8.8 m^2/g 、タッピング比重1.06、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける1580 cm^{-1} のピ

50

ーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 R 値が 0.51、 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 27.5 cm^{-1} の黒鉛粒子を得た。なお、真比重および $d002$ 、 Lc は粉碎による変化は認められなかった。

【0042】

この黒鉛粒子 5 kg と、液状のレゾール系フェノール樹脂（住友ベークライト社製 PR50001、不揮発分 70%）をエタノールで希釈して樹脂濃度を 10 wt% に調整した溶液 20 kg とを容器に入れ、30 分間室温にて攪拌処理を行った。その後、濾紙を用いて固液分離を行い、得られた黒鉛粒子を 150°C に加熱してエタノールと樹脂の揮発成分を除去することによりフェノール樹脂が被着した黒鉛粒子を得た。これを解砕した後、窒素ガス雰囲気下 1000°C の温度で熱処理して炭化し、黒鉛粒子表面が炭素質物で被覆された 2 層構造の炭素材を得た。

10

【0043】

実施例 4

実施例 2 と同じ方法で調製した黒鉛粒子 25 kg と軟化温度 90°C のピッチ 8 kg を、 150°C に加熱しながらニーダーにて混合した。得られたピッチ被着黒鉛粒子を解砕した後、窒素ガス雰囲気下 2000°C の温度で熱処理して炭化し、黒鉛粒子表面が炭素質物で被覆された 2 層構造の炭素材を得た。

【0044】

比較例 1

実施例 1 と同一の人造黒鉛粉を用いて、ホソカワミクロン社製メカノフュージョンシステムの粉碎条件を調整することにより、平均粒子径 $19\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $6.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング比重 1.00、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 R 値が 0.32、 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 22.0 cm^{-1} の黒鉛粒子を得た。なお、真比重および $d002$ 、 Lc は粉碎による変化は認められなかった。

20

【0045】

この黒鉛粒子 5 kg と、液状のレゾール系フェノール樹脂（住友ベークライト社製 PR50001、不揮発分 70%）をエタノールで希釈して樹脂濃度を 10 wt% に調整した溶液 20 kg とを容器に入れ、30 分間室温にて攪拌処理を行った。その後、濾紙を用いて固液分離を行い、得られた黒鉛粒子を 150°C に加熱してエタノールと樹脂の揮発成分を除去することにより、フェノール樹脂が被着した黒鉛粒子を得た。これを解砕した後、窒素ガス雰囲気下 1000°C の温度で熱処理して炭化し、黒鉛粒子表面が炭素質物で被覆された 2 層構造の炭素材を得た。

30

【0046】

比較例 2

平均粒子径 $18\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $4\text{ m}^2/\text{g}$ 、X 線回折法による (002) 面の面間隔 $d002$ が 0.335 nm 、C 軸方向の結晶子の大きさ Lc が 100 nm 以上、真比重 2.25、タッピング比重 0.63 の人造黒鉛粉をホソカワミクロン社製メカノフュージョンシステムにより粉碎して、平均粒子径 $17\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $4.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング比重 0.92、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 R 値が 0.21、 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 21.0 cm^{-1} の黒鉛粒子を得た。なお、真比重および $d002$ 、 Lc は粉碎による変化は認められなかった。

40

【0047】

この黒鉛粒子 5 kg と、液状のレゾール系フェノール樹脂（住友ベークライト社製 PR50001、不揮発分 70%）をエタノールで希釈して樹脂濃度を 10 wt% に調整した溶液 20 kg とを容器に入れ、30 分間室温にて攪拌処理を行った。その後、濾紙を用いて固液分離を行い、得られた黒鉛粒子を 150°C に加熱してエタノールと樹脂の揮発成分を除去してフェノール樹脂が被着した黒鉛粒子を得た。これを解砕した後、窒素ガス雰囲気下 1000°C の温度で熱処理して炭化し、黒鉛粒子表面が炭素質物で被覆された 2 層構造

50

の炭素材を得た。

【0048】

比較例 3

平均粒子径 $8 \mu\text{m}$ 、比表面積 $14 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、X線回折法による(002)面の面間隔 d_{002} が 0.336 nm 、C軸方向の結晶子の大きさ L_c が 100 nm 以上、真比重 2.22 、タッピング比重 0.58 の人造黒鉛粉をホソカワミクロン社製メカノフュージョンシステムにより粉砕して、平均粒子径 $7 \mu\text{m}$ 、比表面積 $13 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、タッピング比重 0.88 、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 R 値が 0.50 、 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 27.0 cm^{-1} の黒鉛粒子を得た。なお、真比重および d_{002} 、 L_c は粉砕による変化は認められなかった。

10

【0049】

この黒鉛粒子 5 kg と、液状のレゾール系フェノール樹脂（住友ベークライト社製 PR50001、不揮発分 70% ）をエタノールで希釈して樹脂濃度を $10 \text{ wt}\%$ に調整した溶液 20 kg とを容器に入れ、30分間室温にて攪拌処理を行った。その後、濾紙を用いて固液分離を行い、得られた黒鉛粒子を 150°C に加熱してエタノールと樹脂の揮発成分を除去してフェノール樹脂が被着した黒鉛粒子を得た。これを解砕した後、窒素ガス雰囲気下 1000°C の温度で熱処理して炭化し、黒鉛粒子表面が炭素質物で被覆された2層構造の炭素材を得た。

【0050】

20

比較例 4

平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ 、比表面積 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、X線回折法による(002)面の面間隔 d_{002} が 0.337 nm 、C軸方向の結晶子の大きさ L_c が 100 nm 以上、真比重 2.17 、タッピング比重 0.98 の人造黒鉛粉をホソカワミクロン社製メカノフュージョンシステムにより粉砕して、平均粒子径 $18 \mu\text{m}$ 、比表面積 $4.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、タッピング比重 1.21 、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 R 値が 0.60 、 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 29.0 cm^{-1} の黒鉛粒子を得た。なお、真比重および d_{002} 、 L_c は粉砕による変化は認められなかった。

【0051】

30

この黒鉛粒子 5 kg と、液状のレゾール系フェノール樹脂（住友ベークライト社製 PR50001、不揮発分 70% ）をエタノールで希釈して樹脂濃度を $10 \text{ wt}\%$ に調整した溶液 20 kg とを容器に入れ、30分間室温にて攪拌処理を行った。その後、濾紙を用いて固液分離を行い、得られた黒鉛粒子を 150°C に加熱してエタノールと樹脂の揮発成分を除去してフェノール樹脂が被着した黒鉛粒子を得た。これを解砕した後、窒素ガス雰囲気下 1000°C の温度で熱処理して炭化し、黒鉛粒子表面が炭素質物で被覆された2層構造の炭素材を得た。

【0052】

これらの炭素材を用いて、下記の方法で電池特性を評価した。

▲1 ▼初期充放電効率、可逆容量

40

金属リチウムを負極、参照極とし、各黒鉛粉を正極とする三極式のテストセルを作製し、リチウム参照極に対して 0.002 V まで一定電流で充電（黒鉛へ Li を挿入）した後、 1.2 V まで一定電流で放電（黒鉛から Li が脱離）させ、初回の充電電気量に対する放電電気量の比率を初期充放電効率とした。さらに同条件で充放電を繰り返し、10サイクル目に放電（黒鉛から Li が脱離）できた電気量から、黒鉛 1 g 当たりの可逆容量を算出した。また、これにタッピング比重を掛けて、黒鉛 1 cm^3 当たりの可逆容量を算出した。

【0053】

▲2 ▼容量維持率

図1に示したコイン型電池を作製し、定電流一定電圧方式により、上限電圧 4.2 V 、下

50

限電圧 3.1 V で繰り返し充放電を 200 サイクル行い、5 サイクル目の容量に対する 200 サイクル目の容量の比率（容量維持率）を算出して、サイクル特性の評価を行った。

【0054】

【表 1】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
平均粒径 (μm)	18	18	14	14	19	17	7	18
比表面積 (m^2/g)	6.2	6.2	8.8	8.8	6.1	4.1	13.0	4.7
d002 (nm)	0.336	0.336	0.336	0.336	0.336	0.335	0.336	0.337
Lc (nm)	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	60
真比重	2.23	2.23	2.21	2.21	2.23	2.25	2.22	2.12
タッピング比重	1.12	1.12	1.06	1.06	1.00	0.92	0.88	1.21
R 値	0.52	0.52	0.51	0.51	0.32	0.21	0.50	0.60
半値幅 (cm^{-1})	28.0	28.0	27.5	27.5	22.0	21.0	27.0	29.0
初期充放電効率 (%)	94	95	93	94	94	89	88	94
可逆容量 (mAh/g)	342	344	348	349	340	348	345	300
可逆容量 (mAh/cm^3)	410	412	404	405	355	320	300	370
容量維持率 (%)	84	85	86	83	64	62	79	86

10

20

30

【0055】

実施例 1～4 では、平均粒子径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 、比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、X 線回折法による黒鉛結晶子の (002) 面の面間隔 d002 が 0.337 nm 未満、C 軸方向の結晶子の大きさ Lc が 100 nm 以上、真比重が $2.18 \sim 2.25$ 、タッピング比重が $1.0 \sim 1.3$ 、アルゴンイオンレーザーラマンスペクトルにおける 1580 cm^{-1} のピーク強度に対する 1360 cm^{-1} のピーク強度比 R の値が 0.5 を超え、 1580 cm^{-1} ピークの半値幅が 26 cm^{-1} を超える黒鉛粒子を核とし、フェノール樹脂でその表面を被着した後に窒素ガス雰囲気中で 800 から 2800°C の温度で熱処理した 2 層構造の炭素材をリチウム電池の負極材とすることにより、初期充放電効率が 93% 以上、単位重量当たりの可逆容量が 340 mAh/g 以上、単位体積当たりの可逆容量が 400 mAh/cm^3 以上、容量維持率が 83% 以上の電池性能を示し、リチウムイオン電池として重要な特性が極めて高位にバランスしていることが分かる。

40

【0056】

50

これに対して、ピーク強度比R値が0.5未満であり、半値幅が 26 cm^{-1} 未満の比較例1では、炭素質物の被覆強度が小さく、充放電サイクルの繰り返しにより炭素質物が剥がれる結果、容量維持率が低位となっている。

【0057】

また、黒鉛粒子のタッピング比重の小さい比較例2では単位体積当たりの可逆容量が低く、ピーク強度比R値および半値幅も小さいため黒鉛粒子表面の黒鉛結晶製が高く、被覆した炭素質物の密着強度が低いため充放電サイクルの繰り返しにより炭素質物が剥がれる結果、容量維持率が低位となっている。

【0058】

比較例3は平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ を越える黒鉛粒子を核とした結果、微細な粒子の割合が多くなることによって電解液との反応性が高くなり、初期充放電効率が低位となっている。また、微細な粒子の存在によりタッピング比重も低く、単位体積当たりの可逆容量も低くなることが認められる。

10

【0059】

また、比較例4はX線回折法による黒鉛結晶子の(002)面の面間隔 d_{002} およびC軸方向の結晶子の大きさ L_c が小さく、黒鉛化度の低い黒鉛粒子を核とした結果、単位体積当たりの可逆容量が低位にあることが分かる。

【0060】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、粉碎、分級した黒鉛粒子を核として、その表面を炭素質物で被覆した2層構造の炭素材から構成され、黒鉛粒子表面の黒鉛化度が低い点を特徴とするものであり、炭素質物に転化する炭素前駆体を黒鉛粒子表面に薄く、均一に、かつ強固に被着させることができる。その結果、リチウムイオン電池等の非水電解質二次電池の初期充放電効率や可逆電池容量が高く、サイクル寿命の長い負極材料を提供することが可能となる。

20

【図面の簡単な説明】

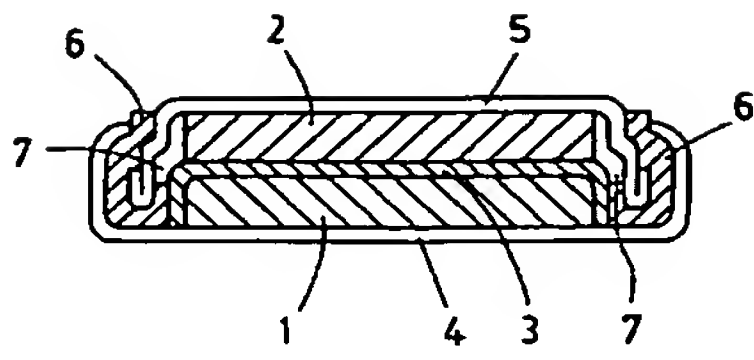
【図1】実施例において、電池の容量維持率を測定するために用いたコイン型電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレータ
- 4 負極缶
- 5 正極缶
- 6 ガスケット
- 7 電解液

30

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AL06 AL07 AL19 BJ03 CJ02 CJ22 CJ28 DJ16
DJ17 HJ00 HJ05 HJ07 HJ08 HJ13
5H050 AA07 AA08 BA17 CB07 CB08 CB29 FA17 FA18 FA19 GA02
GA05 GA22 GA27 HA00 HA05 HA07 HA08 HA13